

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2003-17079  
(P2003-17079A)

(43) 公開日 平成15年1月17日 (2003.1.17)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	6/08	H 0 1 M	A 5 H 0 2 4
	4/06		D 5 H 0 5 0
	4/52		
	4/62		C

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願2001-199754(P2001-199754)

(22) 出願日 平成13年6月29日 (2001.6.29)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 渋谷 守

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝  
電池株式会社

(74) 代理人 100088487

弁理士 松山 允之 (外1名)

Fターム(参考) 5H024 AA02 AA14 CC02 DD17 EE03

FF09 GG01 HH13

5H050 BA04 CA03 CB13 DA02 DA09

DA10 EA09 EA12 FA07 GA22

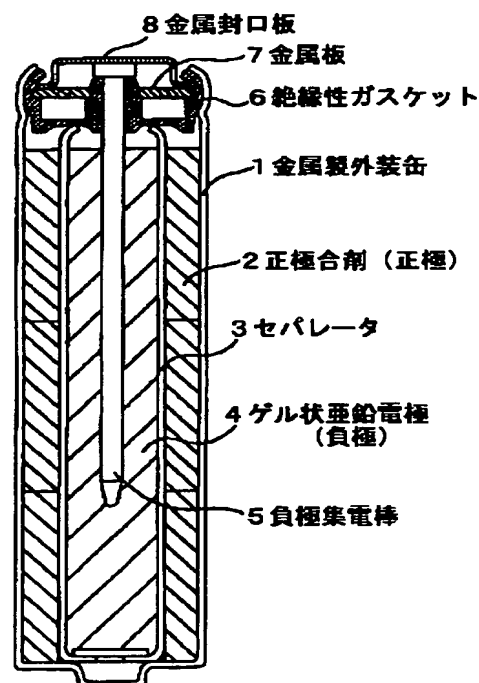
HA05

(54) 【発明の名称】 亜鉛アルカリ電池

(57) 【要約】

【課題】 本発明は安全性を損なうことなく、重負荷放電特性を改善し、高容量を実現できる電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 本発明は、正極端子と容器を兼ねる有底円筒状の正極缶1と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤2と、有底円筒状のセパレータ3を介して、前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極4を備える亜鉛アルカリ電池において、前記正極合剤中の活物質として、コバルトもしくはニッケル系物質でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルを用い、導電剤として、平均粒径が5～40 μmの黒鉛を用いたことを特徴とする亜鉛アルカリ電池である。



BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】正極端子と容器を兼ねる有底円筒状の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して、前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極を備える亜鉛アルカリ電池において、前記正極合剤中の活物質として、コバルトもしくはニッケル系物質でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルを用い、導電剤として、平均粒径が5～40  $\mu\text{m}$ の黒鉛を用いたことを特徴とする亜鉛アルカリ電池。

【請求項2】上記コバルトもしくはニッケル系物質が、オキシ水酸化コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質であることを特徴とする請求項1に記載の亜鉛アルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は亜鉛アルカリ電池に係わり、亜鉛アルカリ電池に要求されている重負荷放電特性を改善した高性能な亜鉛アルカリ電池に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】昨今の携帯電話、デジタルスチルカメラ等のデジタルモバイル機器において、様々な機能が追加されたり、また使用方法によっては、消費電力が高くなる傾向にある。このため、亜鉛アルカリ電池の特性も必然と重負荷放電特性の大幅な改善が要求されてきている。しかしながら、重負荷放電性能を改善するために、正負極利用率の改善、正負極活物質の充填量増加等の検討はされてきたものの、大幅な性能改善には至っていないのが現状である。

【0003】高率放電特性に優れた電池として、オキシ水酸化ニッケルを主構成材料とする正極と、亜鉛を主成分とする合金を用いた負極とセパレータと金属缶を具備する密閉式アルカリ亜鉛二次電池が知られている（英国特許365125号）。しかしながら、この電池は、連続あるいは不連続の高率放電において、電気容量が著しく減少してしまうという問題点があった。

【0004】上記、オキシ水酸化ニッケルを正極活物質、亜鉛を負極活物質とし、アルカリ電解液の濃度が30～45重量%であり、その全水分量を負極の理論容量1Ahあたり0.5～0.9gとすることによって保存時の放電容量の低下及び漏液を防止することを目的としたインサイドアウト型ニッケル亜鉛二次電池も知られている（特開2000-67910号公報）。ところでかかる電池においては、充放電サイクルを繰り返すことにより充電時に正極から酸素ガスが発生し、電池内圧が上昇して電解液が漏液するおそれがあるという問題を抱えている。また、従来、電池としては、シート状に成形した正極、負極およびセパレータを捲回し、電解液を注入

して形成するスパイラル型構造の電池と、円筒形状に成形した正極とゲル状の負極と円筒状のセパレータを円筒金属缶体に収納したインサイドアウト型構造の電池が知られているが、スパイラル型構造の電池と比べて、インサイドアウト型構造の電池は生産性に優れ、低コストで高容量の電池を作製することが可能であるが、正極と負極との対向する面積が小さいため、高率放電特性に劣るという欠点がある。また、前記オキシ水酸化ニッケル正極活物質を用いたインサイドアウト型構造の電池においては、この高率放電特性について特に考慮されておらず、高負荷時放電時の容量低下が著しいという問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は安全性を損なうことなく、重負荷放電特性を改善し、高容量を実現できる電池を提供することが目的である。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、正極端子と容器を兼ねる有底円筒状の正極缶と、その正極缶内に配置された中空円筒状の正極合剤と、有底円筒状のセパレータを介して、前記正極合剤の中空部に充填されたゲル状亜鉛負極を備える亜鉛アルカリ電池において、前記正極合剤中の活物質として、コバルトもしくはニッケル系物質でコーティングしたオキシ水酸化ニッケルを用い、導電剤として、平均粒径が5～40  $\mu\text{m}$ の黒鉛を用いたことを特徴とする亜鉛アルカリ電池である。

【0007】また、上記本発明のコバルトもしくはニッケル系物質としては、オキシ水酸化コバルト、三酸化ニコバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質であることが好ましい。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明の電池の詳細な実施の形態について、図面を参照しながら詳細に説明する。図1は、本発明をいわゆるインサイドアウト構造（電池缶体が正極側、電池蓋側が負極側となっている構造）と呼ばれているJIS規格のLR6形（単3形）の電池に応用した例である。

【0009】図1において1は、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶であり、この金属缶1の内部に中空円筒状に成形された正極活物質を含有する正極合剤2が金属缶1の内面に接触するように収容されている。この正極合剤2の中空内部にはアセタール化ポリビニルアルコール繊維の不織布などからなる有底円筒状のセパレータ3を介して、ゲル状亜鉛負極材料4が充填されている。そして、この負極材料4には黄銅製の金属棒からなる負極集電棒5が挿着され、この負極集電棒5の一端は負極材料4の表面から突出してリング状金属板7及び陰極端子を兼ねる金属封口板8に電気的に接続されている。そして、正極となる金属缶1内面と、負極集電棒5の突出部

外周面には、二重環状のポリアミド樹脂からなる絶縁ガスケット6が配設され、これらは絶縁されている。また、金属缶1の開口部はかしめられて液密に封止されている。

【0010】以下に、本発明の正極合剤、負極材料、及び電解液について詳細に説明する。

【0011】（正極合剤）本発明において、正極合剤は、オキシ水酸化ニッケル化合物粒子からなる正極活物質、黒鉛からなる導電材、およびアルカリ電解液、また必要に応じてポリエチレン、ポリプロピレンなどのバインダなどを混合し、プレスにより、その外径が金属缶の内径にほぼ等しい中空円筒形状に成形して製造される。そして、成形された正極合剤は、正極活物質粒子、および導電材粒子が相互に結着し、粒子間の粒界には電解液が充填されている。

【0012】本発明において用いられる前記正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル化合物は、水酸化ニッケルを一部酸化した化合物であり、ニッケル原子の価数が3価の $\gamma$ -オキシ水酸化ニッケルでもよいし、水酸化ニッケルのニッケル原子の価数である4価のニッケル原子と、完全にオキシ水酸化物となっているニッケル原子の3価の中間的な価数を持っている化合物であってもよい。

【0013】また、本発明において用いられるオキシ水酸化ニッケル化合物粒子の表面は、オキシ水酸化コバルト、三酸化二コバルト、一酸化コバルト、水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトより選ばれる少なくとも一つの物質により被覆されている。このオキシ水酸化ニッケル化合物粒子表面が電気伝導度の高い物質により被覆されることで、正極全体の電気伝導性が高まり、放電容量、高率放電特性を向上させる。これらの物質の内でも、オキシ水酸化コバルト、金属ニッケル、金属コバルトを用いることが、より導電性が高いという理由で好ましい。かかる被覆層の量は、正極活物質に対して、2.0～6.0質量%の範囲が望ましい。被覆層の量がこの範囲を上回ると、コスト高の問題が生じ、またこの範囲を下回ると、集電性低下の問題が生じて好ましくない。

【0014】さらに、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル化合物自体が、亜鉛もしくはコバルト単独あるいはその両方と共晶しているものであってもよい。この正極活物質は低電解液比率でも安定した放電が行えるという特徴を有している。このオキシ水酸化ニッケル化合物に共晶させる亜鉛もしくはコバルトの量としては、4.0～12.0%の範囲が好ましい。亜鉛の量がこの範囲を下回ると、利用率低下の問題が発生し、またこの範囲を上回ると、比重低下により容量密度が低下する問題があるからである。

【0015】また、上記オキシ水酸化ニッケル化合物正極活物質に、Y、Er、Yb、Caの化合物を添加する

ことにより、貯蔵時の容量維持率を改善することができる。本発明において用いられる上記化合物としては、例えば $Y_2O_3$ 、 $Er_2O_3$ 、 $Yb_2O_3$ 、などの金属酸化物、および $CaF_2$ などの金属フッ化物があげられる。これらの金属酸化物および金属フッ化物は、正極活物質であるオキシ水酸化ニッケル化合物に対して、0.1～10質量%の範囲で用いることができる。金属酸化物もしくは金属フッ化物の配合量が上記範囲を下回った場合、十分な効果が得られない。一方配合量が上記範囲を上回った場合、容量低下の問題が発生し好ましくない。このような本発明において、オキシ水酸化ニッケル化合物に金属酸化物あるいは金属フッ化物を添加するには、水性媒体に分散したニッケル水酸化物粒子に、上記金属酸化物粒子もしくは金属フッ化物粒子を添加することにより製造することができる。

【0016】上記本発明の正極活物質は、次の方法によって製造することができる。すなわち、亜鉛及びコバルトをドーブした水酸化ニッケル粒子に、水酸化コバルトを添加し、大気雰囲気中で攪拌しながら水酸化ナトリウム水溶液を噴霧する。引き続きマイクロウェーブ加熱を施すことにより水酸化ニッケル表面にコバルト高次酸化物の層が形成された複合水酸化ニッケル粒子が生成する。そして、この反応系に次亜塩素酸ナトリウムなどの酸化剤を添加して酸化を進め、コバルト高次酸化物が被着した複合オキシ水酸化ニッケルを製造することができる。これによって導電性が極めて優れた正極活物質を得ることができる。

【0017】また、本発明においては、前記正極合剤中に黒鉛粒子を配合し導電性を改善する。本発明においては、この炭素粒子として、平均粒径が $5\sim40\mu m$ の黒鉛を用いる。その理由は、平均粒径が、この範囲を下回った場合には、本来黒鉛が持っている正極合剤成分を結着する能力が低下し、成形した正極合剤の強度が低下して電池製造の作業性に問題があるばかりでなく、正極合剤の導電性が低下するからである。一方、黒鉛の平均粒径が上記範囲を上回った場合、活物質の粒子と比較して径が大きくなるため、導電性が低下するからである。さらに、黒鉛粒子としては、鉄の含有量が、 $1000ppm$ 以下の範囲にあることが、望ましい。その理由は、未放電状態の電池を $60^\circ C$ で60日貯蔵した時のガス発生量は、鉄の含有量が $1000ppm$ 以下であると顕著に低下するからである。そして、本発明においては、前記正極合剤中のかかる黒鉛粒子の含有量を10質量%以下とすることが望ましい。正極合剤中の黒鉛粒子の含有量を大きくしすぎると、限られた金属缶の容積中に充填することのできる正極活物質自体が減少することと、黒鉛粒子が酸化されて生じる炭酸イオンが自己放電を加速して、放電容量が減少するからである。そのためには、正極合剤中の炭素粒子の含有量は、10質量%以下が好ましく、より好ましくは7質量%以下である。

【0018】（負極材料）本発明で用いられる負極材料は、負極活物質である亜鉛合金を主成分とする負極材料であり、公知の二酸化マンガン-亜鉛一次電池で使用されている亜鉛ゲルを用いることができる。この負極材料は、ゲル状であることが取り扱いの点で望ましい。これを負極材料をゲル状とするためには、負極活物質に電解液及び増粘剤を添加することにより容易にゲル化することができる。

【0019】本発明において用いる亜鉛合金は、無汞化亜鉛合金として知られている水銀及び鉛を含まない亜鉛合金を用いることができる。具体的には、インジウム 0.06 質量%、ビスマス 0.014 質量%、アルミニウム 0.0035 質量%を含む亜鉛合金が、水素ガス発生の抑制効果があり望ましい。特にインジウム、ビスマスは放電性能を向上させるため望ましい。負極作用物質として純亜鉛ではなく亜鉛合金を用いる理由は、アルカリ性電解液中での自己溶解速度を遅くし、密閉系の電池製品とした場合の電池内部での水素ガス発生を抑制して、漏液による事故を防止するためである。

【0020】また、亜鉛合金の形状は、表面積を大きくして大電流放電に対応できるように粉末状とすることが望ましい。本発明において好ましい亜鉛合金の平均粒径は、100～350 μm の範囲が好ましい。亜鉛合金の平均粒径が上記範囲を上回った場合、表面積が比較的小さくなり大電流放電に対応することは困難になる。また、平均粒径が上記範囲を下回った場合、電池組み立て時の取り扱いが難しく、電解液及びゲル化剤と均一に混合することが困難になるばかりでなく、表面が活性であることから酸化されやすく不安定である。

【0021】また、本発明において用いられる増粘剤としては、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、CMC、アルギン酸などを用いることができる。特に、ポリアクリル酸が、強アルカリに対する耐薬品性に優れているため好ましい。

【0022】（電解液）本発明で用いられる電解液は、水酸化カリウム、水酸化ナトリウムなどのアルカリ物質を電解質として用いた水溶液が好ましく、特に、水酸化カリウムを電解質として用いることが、好ましい。また、本発明においては、上記水酸化カリウムなどの電解質を水に溶解して電解液とするが、さらに電解液中に亜鉛化合物を添加することが望ましい。かかる亜鉛化合物としては、酸化亜鉛、水酸化亜鉛などの化合物が挙げられるが、特に酸化亜鉛が好ましい。

【0023】電解液として少なくとも亜鉛化合物を含有するアルカリ性水溶液を用いるのは、アルカリ性水溶液中での亜鉛合金の自己溶解が酸性系の電解液と比較して格段に少なく、更には亜鉛合金のアルカリ性電解液中での自己溶解を亜鉛化合物、例えば酸化亜鉛を溶解して亜鉛イオンを予め存在させておくことにより更に抑制するためである。電解液の濃度は、7～11 mol/l の範

囲とすることが、高い電気導電率を得るために最適である。

【0024】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例について詳細に説明する。

（実施例 1）まず、オキシ水酸化コバルトでコーティングしたオキシ水酸化ニッケル粉末 120 質量部に、導電剤としてレーザー回折法による平均粒径が 5 μm、鉄含有量が 100 ppm の人造黒鉛（人造黒鉛から鉄含有量がこの範囲にあるものを選別して用いた）7.7 質量部を加え、続いてポリエチレン 0.12 質量部を加えてから乾式攪拌を 10 分間、回転数 300 rpm で行なった後、練液である 40 質量%苛性カリ水溶液 6.2 質量部を加え、湿式攪拌を 10 分間、回転数 300 rpm で行ない、さらに、均一に混合するため、湿式攪拌を回転数 600 rpm で 10 分間行なって攪拌合剤とした。続いて、攪拌合剤をロール状プレスにて板状に圧縮し薄片状態のものを作製した。このとき、被圧縮物の厚さが 1 mm 以下になるようにロール状プレスの圧力などを調整する。さらに、薄片状態のものを破碎することにより顆粒合剤を作製した。その後、一定重量、一定寸法の正極合剤を成形し、正極缶内部に挿入される。その後正極合剤と正極缶との密着を図るために再加圧される。このようにして図 1 に示す JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0025】（実施例 2）導電剤として平均粒径 20 μm の人造黒鉛であって、鉄含有量が 500 ppm のものを選別して使用したこと以外は、実施例 1 と同様に JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0026】（実施例 3）導電剤として平均粒径 40 μm の人造黒鉛であって、鉄含有量が 500 ppm のものを選別して使用したこと以外は、実施例 1 と同様に JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0027】（実施例 4）導電剤としての黒鉛中の鉄含有量が 100 ppm のものを選別して用いたこと以外は、実施例 1 と同様に JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0028】（実施例 5）導電剤としての黒鉛中の鉄含有量が 1000 ppm のものを選別して用いたこと以外は、実施例 1 と同様に JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0029】（実施例 6）導電剤としての黒鉛中の鉄含有量が 1500 ppm のものを選別して用いたこと以外は、実施例 1 と同様に JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0030】（実施例 7）導電剤としての黒鉛中の鉄含有量が 2000 ppm のものを選別して用いたこと以外は、実施例 1 と同様に JIS 規格 LR6 形（単 3 形）亜

鉛アルカリ電池を組立てた。

【0031】（比較例1）導電剤として平均粒径3 $\mu$ mの人造黒鉛を使用したこと以外は、実施例1と同様にJIS規格LR6形（単3形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0032】（比較例2）導電剤として平均粒径50 $\mu$ mの人造黒鉛を使用したこと以外は、実施例1と同様にJIS規格LR6形（単3形）亜鉛アルカリ電池を組立てた。

【0033】（評価）以上のようにして組立てたLR6形亜鉛アルカリ電池について、放電性能として初度1500mA連続放電持続時間（0.9Vまで、n=12個の平均値）、未放電状態の電池を60℃で60日貯蔵した時のガス発生量（n=12個の平均値）を調べた。その結果を表1に示す。以上の結果から、導電剤としての

黒鉛の平均粒径は5 $\mu$ m～40 $\mu$ mが適切であることが判明した。すなわち、5 $\mu$ m以下であると、ミクロ的には活物質との導電性が高いが、顆粒状合剤のような二次凝集塊同士のマクロ的な導電性は低下したと考える。また、合剤成形時に負荷がかかる傾向にあり、量産的には難しいと考える。これに対して40 $\mu$ m以上であると、活物質に対して大きすぎ、導電性が低下したと考える。さらに、黒鉛中の鉄の含有量によって、未放電電池を60℃で60日間貯蔵した後のガス発生量（ml）が大きく影響を受けることが判明した。すなわち、ガス発生が少ないことが必要な電池においては、鉄含有量の範囲を1000ppm以下とすることによって、所望の電池を得ることができる。

【0034】

【表1】

	黒鉛の平均粒径 ( $\mu$ m)	鉄含有量 (ppm)	1500mA 放電持続時間 (min)	未放電電池を60℃で 60日貯蔵した後のガス 発生量 (ml)
実施例1	5	100	37.0	0.80
実施例2	20	500	36.0	0.90
実施例3	40	500	35.5	1.00
実施例4	5	50	37.5	0.70
実施例5	5	1000	37.8	1.10
実施例6	5	1500	36.5	2.05
実施例7	5	2000	35.5	2.20
比較例1	3	500	34.0	0.95
比較例2	50	500	31.0	0.90

【0035】なお、本実施例ではオキシ水酸化ニッケルにコーティングするコバルト化合物として、オキシ水酸化コバルトを用いたが、金属コバルト、金属ニッケル、水酸化コバルト、一酸化コバルト、三酸化二コバルトを用いても同様の結果が確認できた。また、黒鉛には本実施例で人造黒鉛を用いたが、膨張化黒鉛を用いても同様の結果が得られた。

【0036】

【発明の効果】以上説明したように、本発明により、安全性を損なうことなく、重負荷放電特性を改善し、高容量を実現できる電池を提供することができる。

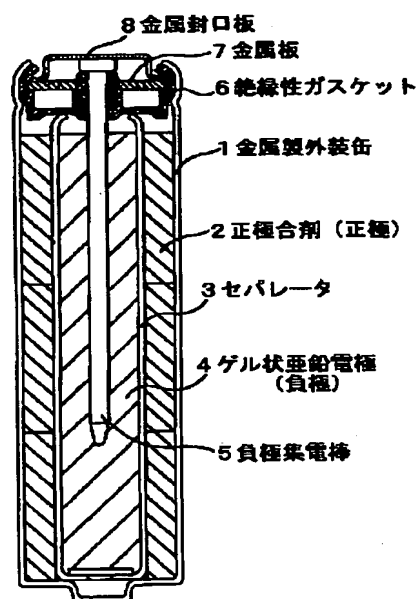
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の亜鉛アルカリ電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1・・・正極缶
- 2・・・正極合剤
- 3・・・セパレータ
- 4・・・負極ゲル亜鉛
- 5・・・集電棒
- 6・・・バッキング
- 7・・・金属板
- 8・・・メタルボトム

【図1】



BEST AVAILABLE COPY